# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-254794

(43)Date of publication of application: 11.09.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00 B41J 2/01 C09D 11/00

(21)Application number: 2001-056893

(71)Applicant: SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing:

01.03.2001

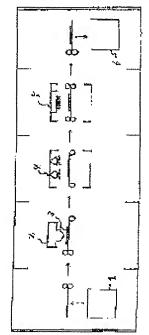
(72)Inventor: KUBOTA KAZUHIDE

(54) RECORDING METHOD FOR PRINTING ON RECORDING MEDIUM WITH TWO LIQUIDS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording method that excels in adhesiveness and abrasion-resistance toward a recording medium and that can realize a good image.

SOLUTION: In the method printing is done by adding ink composite including at least a coloring agent, a resin emulsion, a soluble organic solvent, a phosphate ester surface—active agent, and water and reaction liquid including an reactant that produces an agglomerate matter at the time of touching the ink composite to the recording medium. The method is composed of a process wherein the reaction liquid is added to the recording medium, a process wherein the image is recorded by adding the ink composite to the recording medium, and a process wherein the recording medium printed by adding the reaction liquid and the ink composite is cleaned with a polar solvent. The good image is obtained by setting a surface tension of the ink composite at less than 40 mN/m.



# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-254794 (P2002-254794A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

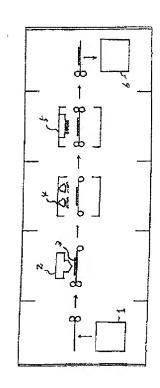
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	裁別記号	F I デーマコート* (参考)	
B41M 5/00		B41M 5/00 A 2C056	
		E 2H086	
B41J 2/01		C 0 9 D 11/00 4 J 0 3 9	
C 0 9 D 11/00		B41J 3/04 101Z	
		101Y	
		審査請求 未請求 請求項の数23 〇L (全 18 目	
(21)出竊番号	特願2001-56893(P2001-56893)	(71) 出願人 000002369	
		セイコーエプソン株式会社	
(22)出顧日	平成13年3月1日(2001.3.1)	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号	
		(72)発明者 窪田 和英	
		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ	
		ーエプソン株式会社内	
		(74)代理人 100095728	
		弁理士 上柳 雅誉 (外1名)	
		最終頁に新	

# (54) 【発明の名称】 記録媒体に二液を用いて印刷する記録方法

# (57)【要約】

【課題】 記録媒体に対して固着性、耐擦性に優れ、良好な画像が実現できる記録方法の提供。

【解決手段】 記録媒体に、着色剤と、樹脂エマルジョンと、水溶性有機溶媒と、燐酸エステル系界面活性剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物とと、前記インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液とを付着させて印刷を行う記録方法であって、記録媒体上に前記反応液を付着させて画像を記録する工程と、そして前記反応液と前記インク組成物を付着させて印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する工程とを含んでなる記録方法であって、前記インク組成物の表面張力が40mN/m以下にすることによって達成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録媒体に、着色剤と、樹脂エマルジョ ン粒子と、水溶性有機溶媒と、燐酸エステル系界面活性 剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物と、前 記インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応 剤を含んでなる反応液とを付着させて印刷を行う記録方 法であって、前記反応液を記録媒体上に付着させる工程 と、前記インク組成物を記録媒体上に付着させて画像を 記録する工程と、そして前記反応液と前記インク組成物 とを付着させて印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する 10 工程とを含んでなる記録方法であって、前記インク組成 物の表面張力が記録媒体の表面張力以下である記録方 法。

1

【請求項2】 前記インク組成物の表面張力が40mN /m以下である請求項1記載の記録方法。

【請求項3】 前記燐酸エステル系界面活性剤が以下に 示す化学式(1)で表される化合物である請求項1また は2に記載の記録方法。

$$R^{1}$$
 $R^{2}-P=0$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{3}$ 

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は、同一または異なっ 30 ていてよく、水酸基または基RO-(CH2CH2O) n-(ここで、Rはアルキル基またはアルキル置換フェ ニル基を表す)を表すが、但し全てのR'、R'および R<sup>®</sup>が水酸基を表すことはない)

【請求項4】 Rが直鎖若しくは分岐鎖状のCs-30 アルキル基または直鎖若しくは分岐鎖状の Cs-30 ルキル置換フェニルを表す請求項3記載の記録方法。

【請求項5】 Rが分岐鎖状のCs-30 アルキル基で ある請求項3記載の記録方法。

【請求項6】  $R^1$ 、 $R^2$  および $R^3$  の内、一または二 が水酸基を表す、請求項3記載の記録方法。

【請求項7】 前記記録媒体が前記インク組成物に対し て実質的に非吸収性のものである請求項1に記載の記録 方法。

前記記録媒体の表面がプラスチック、ゴ 【請求項8】 ム、金属、またはセラミックである、請求項1に記載の 記録方法。

【請求項9】 記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出 して画像を記録する工程が、反応液を記録媒体に付着さ せる工程の前に行われる請求項1記載の記録方法。

【請求項10】 前記着色剤が顔料である、請求項1~ 9のいずれか一項記載の記録方法。

【請求項11】 前記樹脂エマルジョン粒子を含んでな る樹脂エマルジョンの最低成膜温度が25℃以下のもの である、請求項1~10のいずれか一項記載の記録方

【請求項12】 前記樹脂エマルジョン粒子の含有量 が、インク組成物に対して5重量%以上であり、かつ着 色剤に対して樹脂エマルジョン粒子をその重量比で1~ 20の範囲で含んでなるものである、請求項1~11の いずれか一項記載の記録方法。

【請求項13】 前記樹脂エマルジョン粒子の粒径が1 00 n m以下である、請求項1~12のいずれか一項記 載の記録方法。

【請求項14】 前記樹脂エマルジョン粒子が浩膜性を 有し、その表面にカルボキシル基を有し、かつその0. 1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/1の 濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波 長700mmの光透過率が初期値の50%となる時間が 20 1×10<sup>4</sup> 秒以下となるような二価金属塩との反応性を 有するものである、請求項1~13のいずれか一項記載 の記録方法。

【請求項15】 前記水溶性有機溶媒が180℃以上の 沸点を有するものである、請求項1~14のいずれか一 項に記載の記録方法。

【請求項16】 前記反応剤が多価金属塩または、ポリ アリルアミン、もしくはポリアリルアミンの誘導体であ る、請求項1~15のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項17】 前記多価金属塩が硝酸塩またはカルボ ン酸塩である、請求項16に記載の記録方法。

【請求項18】 前記カルボン酸塩を構成するカルボン 酸イオンが、炭素数1~6の飽和脂肪族モノカルボン酸 (このカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子 は水酸基で置換されていてもよい)または炭素数6~1 0の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものであ る、請求項17に記載の記録方法。

【請求項19】 前記反応液がトリエチレングリコール モノブチルエーテルおよびグリセリンを更に含んでなる ものである、請求項1~18のいずれか一項に記載の記 録方法。

【請求項20】 記録媒体上にインク組成物の液滴を付 着させる工程または反応液を記録媒体に付着させる工程 が、液滴を吐出させ記録媒体に付着させて印刷を行うイ ンクジェット記録方法である、請求項1~19のいずれ か一項に記載の記録方法。

【請求項21】 請求項1~20のいずれか一項に記載 の記録方法によって印刷された、記録物。

【請求項22】 記録媒体に、着色剤と、樹脂エマルジ ョン粒子と、水溶性有機溶媒と、燐酸エステル系界面活 50 性剤と、水とを少なくとも含有し、かつ表面張力が記録

媒体の表面張力以下であるインク組成物と、前記インク 組成物と接触したときに凝集物を生じさせる反応剤を含 んでなる反応液とを付着させて印刷を行う記録装置であ って、記録媒体上に前記反応液を付着させる手段と、記 録媒体上に前記インク組成物を付着させて画像を記録す る手段と、そして記録媒体上に前記反応液を付着させる 手段と、記録媒体上に前記インク組成物を付着させて画 像を記録する手段を制御する手段と、そして前記反応液 と前記インク組成物とを付着させて印刷した記録媒体を 極性溶媒で洗浄する手段とを具備してなる記録装置。

【請求項23】 記録媒体上に前記反応液を付着させる 手段と、記録媒体上に前記インク組成物を付着させて画 像を記録する手段とを制御する手段がインクジェット記 録手段である請求項22に記載の記録装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の背景】<発明の分野>本発明は、記録媒体に反 応液とインク組成物とを付着させて印刷した後、記録媒 体を極性溶媒で洗浄することにより印刷を行う記録方法 に関する。

【0002】<背景技術>水性インク組成物は、水を主 成分とし、これに着色成分およびグリセリン等の湿潤剤 を含有したものが一般的である。また、水性インク組成 物に用いられる記録媒体は、一般にインク組成物をある 程度吸収し、着色剤を浸透させることができるもの、例 えば紙等が用いられる。水性インク組成物を用いて印刷 を行う記録方法としては、近年、インクジェット記録方 法が注目されている。インクジェット記録方法は、イン ク組成物の小滴を飛翔させ、記録媒体に付着させて印刷 を行う記録方法である。

【0003】一方、プラスチック、金属など水性インク 組成物を基本的に吸収しない記録媒体に対して印刷や塗 装を行う場合には、一般に有機溶媒(特に親油性)を用 いた溶剤系インク組成物や塗料が用いられる。溶剤系イ ンク組成物や塗料は非吸収性の記録媒体に印刷した場 合、固着性、耐擦性、耐久性等に優れるものである。し かし、有機溶媒のある種のものは動植物に対して毒性を 示すことがある。そのため、使用、廃棄などに注意が必 要であり、取り扱いに不便な場合が多い。

【0004】非吸収性記録媒体に印刷、塗装をする場合 でも、水性インク組成物を用いた記録方法によれば、安 全面、環境面、使用の便宜などの点から好ましいものと いえる。しかし、非吸収性記録媒体への印刷において は、水性インク組成物の着色成分が記録媒体表面に強固 に固着することが要求される。そのためには、固着まで の時間、すなわち乾燥時間が短いことが要求される。着 色剤の記録媒体への固着性を改善するために、水性イン ク組成物に樹脂を添加する提案がなされている。この樹 脂は結着剤として着色剤を記録媒体上に固着するものと 考えられる。

【0005】樹脂を含んだインク組成物としては、例え ば特公昭62-1426号公報に顔料と樹脂エマルジョ ンとを水に分散させたインクが、特開昭55-1576 68号公報には水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔 料を分散させることが、特開平1-217088号公報 には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用するこ とが、特開平3-60068号公報および特開平4-1 8462号公報には同様に樹脂エマルジョンを用いたイ ンクが提案されている。また、特開昭56-14785 10 9号公報、特開昭 56-147860号公報、特公平4 -5703号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶媒と を用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。 【0006】一方、インクジェット記録方法として、少 なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤 および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用に より増粘または凝集するブラックインクとを組み合わせ て使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリ ードがない高品位のカラー画像が得られるという提案が なされている。 (特開平6-106735号公報)。す なわち、塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液 を印刷することで、良好な画像が得られるとするインク ジェット記録方法が提案されている。また、その他にも 二液を印刷するインクジェット記録方法が提案されてい る(例えば、特開平3-240557号公報、特開平3 -240558号公報)。

#### [0007]

20

40

【発明の概要】本発明者は、反応液とインク組成物とか らなる二液を用いたインクジェット記録方法によって記 録媒体、特に非吸収性記録媒体に印刷を行ったところ、 印刷面が十分に膜化しない場合が観察された。このた め、本発明者は、印刷面の膜化を進行させるために印刷 後に記録媒体に対して加熱することを試みたところ、印 刷面の膜化が進行しないものや、記録媒体のあるものは 熱によって変質、変形することが観察された。本発明者 は、今般、印刷面の膜化進行を改善することで記録媒体 における着色剤の固着性、耐擦性が向上し、および画像 品質を予想以上に改善することができること、即ち、印 刷面の膜化進行改善にあたり、極性溶媒で洗浄すること が望ましいとの知見を得た。本発明は、かかる知見に基 づくものである。

【0008】従って、本発明は、記録媒体に対する着色 剤の固着性に優れ、良好な画像が実現できる記録方法の 提供をその目的としている。

【0009】そして、本発明による記録方法は、記録媒 体に、着色剤と、樹脂エマルジョン粒子と、水溶性有機 溶媒と、燐酸エステル系界面活性剤と、水とを少なくと も含有し、かつ表面張力が記録媒体の表面張力以下であ るインク組成物と、前記インク組成物と接触したときに 凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液とを付着 させて印刷を行う記録方法であって、前記反応液を記録

媒体に付着させる工程と、前記インク組成物を記録媒体 上に付着させて画像を記録する工程と、そして、前記反 応液と前記インク組成物とを付着させて印刷した記録媒 体を極性溶媒で洗浄する工程とを含んでなる記録方法で ある。さらに、本発明の別の態様によれば、本発明は記 録装置も提供する。本発明による記録装置は、記録媒体 に、着色剤と、樹脂エマルジョン粒子と、水溶性有機溶 媒と、燐酸エステル系界面活性剤と、水とを少なくとも 含有し、かつ表面張力が記録媒体の表面張力以下である インク組成物と、前記インク組成物と接触したときに凝 10 集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液とを付着さ せて印刷を行う記録装置であって、記録媒体上に前記反 応液を付着させる手段と、記録媒体上に前記インク組成 物を付着させて画像を記録する手段と、そして記録媒体 上に前記反応液を付着させる手段と、記録媒体上に前記 インク組成物を付着させて画像を記録する手段を制御す る手段と、そして前記反応液と前記インク組成物とを付

### [0010]

を含んでなるものである。

【発明の具体的説明】<記録方法>本発明による記録方 法は、記録媒体上に後記する反応液を付着させる工程 と、後記するインク組成物とを付着させて画像を記録す る工程と、そして反応液とインク組成物とを付着させて 印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する工程とを含んで なるものであって、前記インク組成物が少なくとも着色 剤と、樹脂エマルジョン粒子と、水溶性有機溶媒と、燐 酸エステル系界面活性剤と、水とを含有し、かつ表面張 力が記録媒体の表面張力以下である記録方法である。

着させて印刷した記録媒体を極性溶媒で洗浄する手段と

【0011】本発明による記録方法にあっては、反応液 とインク組成物とを記録媒体に付着させることと、印刷 した記録媒体を極性溶媒で洗浄することによって、着色 剤が記録媒体に強固に固着して耐擦性を有し、そして、 良好な画像を実現することができる。このような効果が 生じる理由は明確でないが、以下の記載のように推論す ることができる。先ず反応液とインク組成物とが接触す ることによって、反応液中の反応剤がインク組成物中の 着色剤、樹脂エマルジョン粒子の分散状態を破壊して、 それを凝集させると考えられる。これらの凝集物が着色 剤を記録媒体表面に固着させるものと考えられる。さら に本発明にあっては、インク組成物が特定の性質を有す る樹脂エマルジョン粒子を含んでなるが、この樹脂エマ ルジョン粒子の存在がこの凝集物の生成を促進している ものと予想される。次に反応液とインク組成物とを接触 させて記録媒体に形成された印刷面は、接触当初、記録 媒体の表面近傍に着色剤と樹脂エマルジョン粒子とから なる凝集物と、その凝集物とは分離した水または水溶性 有機溶媒とが存在する。そして、凝集物は記録媒体上に 定着しつつ水または水溶性有機溶媒を極性溶媒で洗浄す ることによって、樹脂エマルジョン粒子の膜化が促進さ 50

れ、即ち、樹脂エマルジョン粒子同士が合一すること で、樹脂皮膜が形成される。この樹脂皮膜は、カルボキ シル基の存在によってより強固に記録媒体表面に固着す ることとなると予測することができる。その結果、着色 剤が記録媒体表面に強固に固着したのではないかと考え られる。上記の機構は、記録媒体が吸収性、非吸収性の いずれにも適用できると考えられるものであるが、とり わけ、非吸収記録媒体においては、顕著にその効果が発 揮されるのではないかと考えられる。なお、上記の機構 はあくまで仮定であって、本発明はこの機構に限定して 解釈されるものではない。

【0012】 反応液の記録媒体への付着に関しては、イ ンク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着 させる方法と、記録媒体全体に反応液を付着させる方法 のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量 を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応 液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精 度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およ びインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和される 20 が、記録媒体全体に大量の反応液を付着させることにな り、乾燥性の観点から不利である場合がある。従って、 いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液と の組み合わせを考慮して決定されてよい。

【0013】反応液を記録媒体に付着させる手段と、イ ンク組成物を記録媒体に付着させる手段は、印刷業界、 塗装業界において通常用いられる記録方法が可能であ り、例えば、直噴、吹き付け、塗布、転写等があげら れ、好ましくは液滴を記録媒体に吐出させて印刷を行う インクジェット記録方法が好ましい。

【0014】本発明において、印刷後の記録媒体を極性 溶媒で洗浄する方法としては、具体的には記録媒体また はその表面を極性溶媒で濯ぐ、洗い流す、浸漬する、ま たはこれらの混合手段などがあげられる。洗浄する方法 は、印刷中において連続的または断続的に行うことがで きる。使用する極性溶媒は、記録媒体に固着した着色成 分が剥離せず、また水溶性で、安全性のあるものが好適 に用いられる。このような極性溶媒の具体例としては、 水、炭素数5以下のアルコール、好ましくはメチルアル コール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低 級アルコール;式R(R')S=Oで表されるスルホキシ ド(式中、RおよびR'はそれぞれ直鎖状または分岐鎖状 の炭素数5以下のアルキル基)、好ましくはジメチルス ルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド: 炭素数5以下のアミン、好ましくはメチルアミン、エチ ルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチ ルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン等の低級脂肪 族第一アミン、好ましくはジメチルアミン、ジエチルア ミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン等の低 級脂肪族第二アミン、好ましくはトリメチルアミン、ト リエチルアミン等の低級脂肪族第三アミン等の低級アミ

ンがあげられ、またはこれらの混合物が好適には用いら れる。この中でも特に好ましい極性溶媒は水である。な お、本発明の態様によれば、記録媒体を極性溶媒で洗浄 した後に記録媒体を加熱、乾燥する方法を用いることが できる。

【0015】本発明において記録媒体は、紙などのイン ク組成物に対して吸収性を有するもの、インク組成物に 対して実質的に非吸収性のもののいずれであっても好適 に用いられる。「インク組成物に対して実質的に非吸収 性である」とは、記録媒体にインク組成物を付着させた とき、数秒の時間では記録媒体にインク組成物が全く浸 透しないような記録媒体を意味する。本発明によるイン クジェット記録方法が適用可能な記録媒体の具体例とし ては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネー ト、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリサルフォン。 ABS樹脂、ポリ塩化ビニル等を基材とするプラスチック シート、黄銅、鉄、アルミニウム、SUS、銅等の金属表 面、または非金属の基材に蒸着等の手法により金属コー ティング処理をした記録媒体、紙を基材として撥水処理 などがなされた記録媒体、布等の繊維表面に撥水処理等 20 がなされた記録媒体、無機質の材料を高温で焼成した、 いわゆるセラミック材料からなる記録媒体などが挙げら れる。

【0016】ここで、二液を用いて非吸収性記録媒体に 印字を行なう場合、インク組成物の表面張力に対し、非 吸収性記録媒体の表面張力が低い場合には、水洗後の色 剤の定着が充分でなく、記録物の耐擦性が若干低下する 場合がある。これらの場合、本発明の記録方法に示す通 り、インク組成物が少なくとも着色剤と、樹脂エマルジ ョン粒子と、水溶性有機溶媒と、燐酸エステル系界面活 30 性剤と、水とを含有し、かつインク組成物の表面張力を 非吸収性記録媒体の表面張力以下にすることで、非吸収 性記録媒体表面上でのインク組成物の濡れ性が改善さ れ、非吸収性記録媒体表面での色剤の定着性が向上す る。本発明の記録方法の好ましい態様においてはインク 組成物の表面張力を40mN/m以下とすることが好ま しい。インク組成物の表面張力が40mN/m以下であ る場合、前記、非吸収性記録媒体の具体例で示した記録 媒体に対してインク組成物の濡れ性が良く、本発明の記 録方法により非吸収性記録媒体にインク組成物を均一に 40 塗布できるだけでなく、さらに記録媒体と着色剤の密着 性が向上し、極性溶媒による洗浄により非吸収性記録媒 体上に着色剤を均一、強固に定着させることができる。 さらに、本発明においては、インク組成物が着色剤と樹 脂エマルジョン粒子を含有し、さらに燐酸エステル系界 面活性剤を含有し、表面張力を40mN/m以下にする ことで上記の特性の他に以下の利点を有する。すなわ ち、燐酸エステル系界面活性剤を添加し、インク組成物 の表面張力を40mN/m以下にすることでインク組成

吸収記録媒体上でにじみのない印字が実現できる。本発 明においてインク組成物と反応液とを記録媒体に付着さ せる一態様としてインクジェット記録方法を用いること が考えられるが、この場合、インク組成物を吐出する記 録ヘッドと反応液を吐出する記録ヘッドを主走査方向に 並列に配置し印字を行う場合および副走査方向に並列に 配置し印字を行う場合において、インク組成物と反応液 を記録媒体の同地点に印字を行っても両者が接触するま での時間差が生じてしまう。この態様において、インク 組成物を前記組成にすることでインク組成物および反応 液が接触するまでの時間差が生じた場合であっても、記 録媒体にインク組成物、反応液の付着する順番に関わら ず高印字品質の印刷が可能となる。さらに、本発明の記 録方法において、上記のインク組成物を用い、非吸収性 記録媒体上に対する印字順をインク先、反応液後の順番 で印字することで色剤の定着性をさらに向上できる。

8

【0017】<インク組成物>本発明に用いられるイン ク組成物は、着色剤と、樹脂エマルジョン粒子と、水溶 性有機溶媒と、燐酸エステル系界面活性剤と、水とを少 なくとも含んでなり、インク組成物の表面張力が40m N/m以下であることが好ましい。本発明においてインク 組成物とは、モノクロ印刷を行う場合にはブラックイン ク組成物を意味し、さらにカラー印刷を行う場合にはカ ラーインク組成物、具体的にはイエローインク組成物。 マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更 に場合によってはブラックインク組成物を意味するもの

【0018】 <樹脂エマルジョン粒子>本発明における インク組成物は樹脂エマルジョン粒子を含んでなる。本 発明において、「樹脂エマルジョン粒子」とはポリマー 成分の微粒子、即ち、ポリマー微粒子をいう。また、 「樹脂エマルジョン粒子」は好ましくは皮膜形成能を有 するポリマーからなるものがよい。「樹脂エマルジョ ン」とは、連続相が水であり、分散粒子が樹脂エマルジ ョン粒子である水性分散液をいう。「樹脂エマルジョ ン」は「ポリマーエマルジョン」、「水系エマルジョ ン」とも呼ばれることがある。本発明において、樹脂エ マルジョン粒子を構成するポリマー成分の具体例として は、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン ー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共 重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレンー ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリ ルーブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、ポリ オレフィン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアミ ド、エチレンー酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニルーアク リル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどが挙げられ る。本発明において樹脂エマルジョン粒子は、後述する 反応液中の反応剤、とりわけ多価金属イオンまたはポリ アリルアミンもしくはポリアリルアミンの誘導体との相 物と反応液との接触に時間差が生じる場合においても非 50 互作用により、着色剤の記録媒体表面への固着性を促進

Ģ

する効果を有する。

【0019】本発明の好ましい態様によれば、樹脂エマ ルジョン粒子を含んでなる樹脂エマルジョンの最低成膜 温度は室温以下であることが好ましく、より好ましくは 25℃以下、最も好ましくは20℃以下であることが好 ましい。樹脂エマルジョンの成膜が室温以下で行うこと ができれば、印刷された記録媒体を極性溶媒で洗浄した 後に、加熱及び乾燥手段を必要とせず、室温以下におい て印刷面の膜化が自動的に進行し、着色剤が記録媒体に 強固に固着するので好ましい。また、本発明において樹 10 脂エマルジョンの最低成膜温度が室温以上であっても、 印刷された記録媒体を極性溶媒で洗浄した後に、記録媒 体を樹脂エマルジョンの成膜温度以上に加熱することで 印刷面の膜化が進行し、記録媒体上で着色剤が強固に固 着することは当業者には明らかであろう。すなわち、印 刷された記録媒体を極性溶媒で洗浄した後に、記録媒体 を最低成膜温度以上に加熱する手段を用いる事で、本発 明において最低成膜温度が室温以上の樹脂エマルジョン も使用可能となる。ここで、「最低成膜温度」とは、樹 脂エマルジョン粒子を水に分散させて得られた樹脂エマ 20 ルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、 温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成され る最低の温度をいう。

【0020】「成膜性」とは、樹脂エマルジョン粒子を水に分散させ樹脂エマルジョンの形態としたとき、この樹脂エマルジョンの連続相である水成分を蒸発させていくと、ポリマーの皮膜が形成されることを意味する。この樹脂エマルジョン粒子が添加されたインク組成物は、水または水性有機溶媒が、その樹脂エマルジョン粒子の周囲より除去された状態になると、樹脂皮膜(ポリマー 30皮膜)が形成される性質を有することとなる。この樹脂皮膜は、インク組成物中の着色剤成分を記録媒体表面に強固に固着する役割を担う。これによって、耐擦性および耐水性に優れた画像が実現できると考えられる。

【0021】樹脂エマルジョン粒子の含有量は、インク 組成物に対して5重量%以上であり、好ましくは8重量 %以上である。そして樹脂エマルジョンのポリマー微粒 子は、着色剤に対してその重量比で1~20の範囲、さ ちに好ましくは2~10の範囲で含んでなる。

【0022】また、樹脂エマルジョン粒子の粒子径は100nm以下が好ましく、より好ましくは5~80nm程度である。

【0023】本発明の好ましい態様によれば、樹脂エマルジョン粒子は、その表面にカルボキシル基を有し、さらに二価金属塩と反応し、高い凝集性を有するものであることが好ましい。具体的には、樹脂エマルジョン粒子は、その0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mo1/1濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が $1\times10$ 4 秒以下(好ましくは $1\times10$ 3

10 秒以下、より好ましくは1×10° 秒以下)となるよう な二価金属塩との凝集性を有するものである。樹脂エマ ルジョン粒子は、二価金属イオンと接触すると凝集して 浮遊物を生じ溶液の透明度を落とす。この浮遊物の生成 量を光の透過率をもって測定する。ここで、二価金属イ オンとはCa²+ , C u 2+ , N i 2+ 、 M g <sup>2 ·</sup> 、Ba<sup>2+</sup> があげられ、それと塩を形成する陰イ オンとしては、Cl 、NO³ 、I 、Br 、Cl O<sup>3 -</sup> およびCH<sub>3</sub> COO<sup>-</sup> があげられる。このような 高い凝集性は、樹脂エマルジョン粒子がその表面に比較 的多くのカルボキシル基を有することに起因するものと 考えられる。上記のような高い凝集性を示すような多量 のカルボキシル基をその表面に有する樹脂エマルジョン 粒子を含んでなるインク組成物は、撥水処理されたイン クジェット記録用ヘッドのノズルプレートに親和性を有 さない。従って、従来水溶性樹脂を含んだインク組成物 において問題とされていた、インク組成物がノズルプレ ートを良く濡らし、その結果起こるインク滴の飛行曲が りおよび吐出不良の発生が有効に防止されるとの大きな 利点を有する。本発明の好ましい態様によれば、樹脂エ マルジョン粒子を濃度10重量%で水に分散させた樹脂 エマルジョンのテフロン (登録商標) 板上での接触角が 70°以上であることが好ましい。さらに、樹脂エマル ジョン粒子を35重量%で水に分散させた樹脂エマルジ ョンの表面張力が、40mN/m (40dvne/c m、20℃)以上であることが好ましい。上記の様な樹 脂エマルジョン粒子を利用することによって、インクジ エット記録方法において、より飛行曲がりを防止でき、 良好な印刷が可能となる。

【0024】さらに、この樹脂エマルジョン粒子表面の 高い親水性によって、インク組成物は優れた保存安定性 が得られるとの利点も有する。

【0025】本発明の別の好ましい態様によれば、樹脂エマルジョン粒子は、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する構造を1~10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、架橋性単量体に申来する構造を0.2~4重量%含有してなるものが好ましい。重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上さらに好ましくは三つ以上有する架橋性単量体類を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により、ノズルプレート表面がインク組成物によりさらに濡れ難くなり、飛行曲がりをより防止でき、吐出安定性をより向上させることができる。

【0026】本発明においては、樹脂エマルジョン粒子として単粒子構造のものを利用することができる。一方、本発明においてはコア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有する樹脂エマルジョン粒子を利用することも可能である。本発明において「コアシェ ル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒

子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、 シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみなら ず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。 また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメイン などを形成しているものであってもよい。さらに、コア 部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異な る層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよ

【0027】本発明の好ましい態様によれば、コア部が エポキシ基を有するポリマーからなり、シェル部がカル 10 ボキシル基を有するポリマーから形成されるものである ことが好ましい。エポキシ基とカルボキシル基とは互い に反応する性質を有するが、これら二つの基をコア部と シェル部とに分離して存在させる。水または水溶性有機 溶媒の減少により、樹脂エマルジョン粒子(即ちポリマ 一徴粒子)同士が合一し成膜に伴う圧力によって変形す る。これによって、コア部のエポキシ基とシェル部のカ ルボキシル基とが結合して、網目構造を形成する。これ により、より強度の大きな皮膜を形成することができる との利点が得られる。エポキシ基を有する不飽和ビニル 20 単量体の量は1~10重量%であることが好ましい。な お、ここで成膜前の一部のエポキシ基とカルボキシル基 との反応は、膜形成能が失われていない限り、本発明に あっては許容されるものである。このような樹脂エマル ジョン粒子内に反応性の官能基を共存させ、硬化剤を添 加しなくとも成膜時にそれらの基を反応させ網目構造を - 形成する性質を本発明にあっては「自己架橋性」と呼 *\$*;

【0028】本発明に用いられる樹脂エマルジョンは、 公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、 不飽和ビニル単量体(不飽和ビニルモノマー)を重合触 媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合す ることによって得ることができる。

【0029】不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳 化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタ クリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビ ニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、 ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量 体類が挙げられる。さらに、具体例としては、メチルア クリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリ レート、nーブチルアクリレート、イソブチルアクリレ ート、nーアミルアクリレート、イソアミルアクリレー ト、nーヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアク リレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレー ト、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレー ト、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレー ト、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、 等のアクリル酸エステル類;メチルメタクリレート、エ チルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n ーブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、

12

nーアミルメタクリレート、イソアミルメタクリレー ト、nーヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメ タクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタク リレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタ クリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニル メタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジル メタクリレート、等のメタクリル酸エステル類;および 酢酸ビニル等のビニルエステル類;アクリロニトリル、 メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物類:塩化ビ ニリデン、塩化ビニル、等のハロゲン化単量体類: スチ レン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブ チルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビ ニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体類:エチレン、 プロピレン、イソプロピレン、等のオレフィン類:ブタ ジエン、クロロプレン等のジエン類:ビニルエーテル、 ビニルケトン、ビニルピロリドン等のビニル単量体類が 挙げられる。カルボキシル基を有さない単量体には、カ ルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体の利用が必須 となるが、好ましいその例としては、アクリル酸、メタ クリル酸、イタコン酸、フマール酸、マレイン酸が挙げ られ、メタクリル酸の利用が好ましい。また、使用可能 な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面 活性剤、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0030】また、上記したように本発明にあっては、 上記モノマー由来の分子を、重合可能な二重結合を二つ 以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有す ることが好ましい。重合可能な二重結合を二つ以上有す る架橋性単量体の例としては、ポリエチレングリコール ジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレー ト、1、3ーブチレングリコールジアクリレート、1、6ー ブチレングリコールジアクリレート、1、6-ヘキサンジ オールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアク リレート、1、9-ノナンジオールジアクリレート、ポリ プロピレングリコールジアクリレート、等のジアクリレ ート化合物:トリメチロールプロパントリアクリレー ト、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメ チロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート 化合物;ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラ メチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリ トールテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合 物:ジペンタエリスリトールへキサアクリレート等のへ キサアクリレート化合物;エチレングリコールジメタク リレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ト リエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレン グリコールジメタクリレート、1、3-ブチレングリコー ルジメタクリレート、1、4-ブチレングリコールジメタ クリレート、1、6-ヘキサンジオールジメタクリレー ト、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロ ピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレング リコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジ

40

50

メタクリレート、2、2'ービス(4ーメタクリロキシジエ トキシフェニル) プロパン、等のジメタクリレート化合 物;トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリ メチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリ レート化合物;メチレンビスアクリルアミド、ジビニル ベンゼンが挙げられる。

【0031】さらに、上記単量体に加えて、アクリルア ミド類または水酸基含有単量体を添加することによっ て、さらに印刷安定性を向上させることが出来る。アク リルアミド類の例としてはアクリルアミドおよびN、N' -ジメチルアクリルアミドが挙げられる。また、水酸基 含有単量体の例としては2-ヒドロキシエチルアクリレ ート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロ キシエチルメタクリレート、および2-ヒドロキシプロ ピルメタクリレートが挙げられ、これらを単独または二 種以上混合して使用することができる。

【0032】また、コアシェル構造の樹脂エマルジョン 粒子からなる樹脂エマルジョンは、公知の手法により、 一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。 例えば、特開平4-76004号公報で開示されている 方法によって製造することができる。重合に用いられる 不飽和ビニル単量体の例としては、上記したものが同様 に挙げられる。

【0033】また、上記のコア部へのエポキシ基の導入 は、エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体として、グ リシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ア リルグリシジルエーテル等を他の不飽和ビニル単量体と 共重合する方法、あるいは一種以上の不飽和ビニル単量 体を重合してコア粒子を調製する際にエポキシ化合物を 同時に添加し、複合化させる方法を挙げることができ る。重合の容易さや重合安定性等の点から前者の方法が 好ましい。

【0034】また、乳化重合の際に使用される開始剤、 界面活性剤、分子量調整剤、さらには中和剤等も常法に 準じて使用してよい。

【0035】また、分散相成分としての樹脂と水との割 合は、樹脂100重量部に対して水60~400重量 部、好ましくは100~200重量部の範囲が適切であ

【0036】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂 は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるの が好ましい。

【0037】<着色剤>本発明に用いられるインク組成 物に含まれる着色剤は、染料、顔料のいずれであっても 良い。耐光性、耐水性の面においては顔料であることが 好ましい。また、顔料と染料とを併用することも可能で

【0038】顔料は特に限定されず、無機顔料および有 機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料とし ては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、

ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製 造されたカーボンブラックを使用することができる。ま た、有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性 アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含 む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリ レン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナク リドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イ ソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キ レート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キ レートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブ ラックなどを使用できる。

14

【0039】特に黒インクとして使用されるカーボンブ ラックとしては、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF 88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA10 0、No2200B 等が、コロンビア社製のRaven 5750、Rave n 5250, Raven 5000, Raven3500, Raven 1255, Raven 7 00等が、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Re gal 660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Mona rch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300、Monarch 1400等が、デグッサ社製のColo r Black FWI, Color Black FW2, Color Black FW2V, Co. lor Black FW18, Color Black FW200, Color Black S15 O, Color Black S160, Color BlackS170, Printex35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Bla ck 4等が使用できる。イエローインクに使用される顔料 としては、C. I. Pigment Yellow1、C. I. Plgment Yel low2, C. I. Pigment Yellow3, C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow13, C. I. Pigment Yellow14, C. I. Pigment Yellow16, C. I. Pigment Yellow17, C. I. Pigment Yellow73, C. I. Pigment Yellow74, C. I. P igment Yellow75, C. I. Pigment Yellow83, C. I. Pig ment Yellow93, C. I. Pigment Yellow95, C. I. Pigme nt Yellow97, C. I. Pigment Yellow98, C. I. Pigment Yellow109, C. I. Pigment Yellow110, C. I. Pigment Yellow114, C. I. Pigment Yellow128, C.I. Pigment Yellow129, C.I. Pigment Yellow151, C. I. Pigment Y ellow154等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用 される顔料としては、C. I. Pigment Red5、C. I. Pigm ent Red7, C.I. Pigment Red12, C. I. Pigment Red4 8, C. I. Pigment Red4, C. I. Pigment Red57, C. I. P. igment Red57: 1, C. I. Pigment Red112, C. I. Pigment Red122, C. I. Pigment Red168, C. I. Pigment Red184, C. I. Pigment Red202等が挙げられる。シアンインクに使用 される顔料としては、C.I.Pigment Bluel、 C.I. Pigme nt Blue 2, C. I. Pigment Blue3, C. I. Pigment Blue15: 3, C. I. Pigment Blue 15: 4, C. I. Pigment Blue 16, C. I. Pigment Blue22, C. I. PigmentBlue60, C. I. Vat B lue4、C. I. Vat Blue60等が挙げられる。

【0040】顔料の粒径は、10μm以下が好ましく、さ

らに好ましくは0.1μm以下である。

【0041】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用する各種染料を使用することができる。

【0042】顔料は分散剤で水性媒体中に分散させた顔 料分散液としてインクに添加するのが好ましい。顔料分 散液を調製するのに用いられる分散剤としては、一般に 顔料分散液を調製するのに用いられている分散剤、例え ば高分子分散剤、界面活性剤を使用することができる。 なお、この顔料分散液に含まれる界面活性剤がインク組 成物の界面活性剤としても機能するであろうことは当業 者に明かであろう。高分子分散剤の好ましい例としては 天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、 ゼラチン、カゼイン、アルブミンなどのタンパク質類: アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類:サポ ニンなどのグルコシド類:アルギン酸およびアルギン酸 プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノ ールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸 誘導体;メチルセルロース、カルボキシメチルセルロー ス、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセ ルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さ らに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙 げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリド ン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル 共重合体、アクリル酸カリウムーアクリロニトリル共重 合体、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体、アク リル酸ーアクリル酸エステル共重合体などのアクリル系 樹脂、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタ クリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル 30 酸エステル共重合体、スチレンーαーメチルスチレンー アクリル酸共重合体、スチレンーαーメチルスチレンー アクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体などのスチレ ンーアクリル樹脂、スチレンーマレイン酸共重合体、ス チレンー無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレンー アクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共 重合体、および酢酸ビニルーエチレン共重合体、酢酸ビ ニルー脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニルーマ レイン酸エステル共重合体、酢酸ビニルークロトン酸共 重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体などの酢酸ビ ニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これら の中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つ モノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分 子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好まし

【0043】インク組成物における着色剤の含有量は、 $0.5\sim25$ 重量%程度が好ましく、より好ましくは $2\sim15$ 重量%程度である。

【0044】<水溶性有機溶媒、燐酸エステル系界面活性剤、および他の成分>本発明の好ましい態様によれ

ば、インク組成物の表面張力は40mN/m以下であることが好ましく、インク組成物に燐酸エステル系界面活性剤を含有することで表面張力を40mN/m以下にすることがより好ましい。本発明に使用されるインク組成物に使用可能な燐酸エステル系界面活性剤としては以下の化学式(I)で表される化合物が好ましい。

16

$$R^{1}$$

$$R^{2}-P=0$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は、同一または異なっていてよく、水酸基または基RO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) n-(ここで、Rはアルキル基またはアルキル置換フェニル基を表す)を表すが、但し全てのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup>が水酸基を表すことはない)

本発明に使用されるインク組成物の好ましい態様によれば、Rは直鎖若しくは分岐鎖状の $C_{8-30}$  アルキル甚または直鎖若しくは分岐鎖状の $C_{8-30}$  アルキル置換フェニル基であるものが好ましい。さらに好ましくは分岐鎖状の $C_{8-30}$  アルキル基である。本発明に使用されるインク組成物の別の好ましい態様によれば、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ の内、少なくとも一または二が水酸エステルの利用が好ましい。また、本発明に使用されるインク組成物は、燐酸エステル界面活性剤として化学式(1)で表される化合物一種のみを単独で含むのみなら

(1)で表される化合物一種のみを単独で含むのみならず、化学式(I)で表される化合物を複数混合して含んでなることもできる。化学式(I)で表される燐酸エステル系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはフォスファノール(Phosphan ol)シリーズ(東邦化学工業株式会社製)があげられ、とりわけフォスファノールRS-410、RS-610、RS-710の利用が好ましい。燐酸エステル系界面活性剤の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.01~1.0%程度が好ましい。インク組成物に燐酸エステル系界面活性剤を添加することで、本発明において複数色のインクをインク先、反応液後の順番で印刷メディアに印字した際に、インクと反応液とが接触する時間が遅れた場合でも色境界でのにじみの発生がなく良好な印字品質と非吸収メディアに対する色材の良好な定着性が得られる。

【0045】本発明に用いられるインク組成物はさらに 50 水溶性有機溶媒を含有することができ、好ましい水溶性

有機溶媒は低沸点有機溶剤であり、その好ましい例とし ては、メタノール、エタノール、nープロピルアルコー ル、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、Sec-ブタノール、tertーブタノール、isoーブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが 好ましい。

【0046】また、本発明の好ましい態様によれば、本 発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒 からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有 機溶剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジ 10 る。 エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエ チレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピ レングリコール、ブチレングリコール、1、2、6-ヘキ サントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコー ル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロー ルプロパンなどの多価アルコール類;エチレングリコー ルモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチル エーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、 ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレン グリコールモノブチルエーテル、トリエチエレングリコ 20 ールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノ エチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエ ーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類:尿 素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1、3 ージメチルー2ーイミダゾリジノン、トリエタノールア ミンなどがあげられる。

【0047】この中でも沸点が180℃以上の水溶性有 機溶媒の利用が好ましい。沸点が180℃以上の水溶性 有機溶媒の使用はインク組成物の保水と湿潤性をもたら す。この結果、インク組成物を長期間保管しても着色剤 30 の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現で きる。さらに、開放状態(室温で空気に触れている状 態)で放置しても流動性と再分散性を長時間維持するイ ンク組成物が実現できる。さらに、インクジェット記録 方法においては、印字中もしくは印字中断後の再起動時 にノズルの目詰まりが生じることもなく、高い吐出安定 性が得られる。

【0048】沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の例 としては、エチレングリコール (沸点:197℃:以下括 弧内は沸点を示す)、プロピレングリコール (187 ℃)、ジエチレングリコール(245℃)、ペンタメチレ ングリコール(242℃)、トリメチレングリコール(214 °C)、2-ブテン-1、4-ジオール(235°C)、2-エチ ルーI、3-ヘキサンジオール (243°C) 、2-メチルー 2、4-ペンタンジオール (197℃)、N-メチル-2-ピ ロリドン(202℃)、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジ ノン (257~260℃)、2-ピロリドン (245℃)、グリセ リン (290℃) 、トリプロピレングリコールモノメチル エーテル(243℃)、ジプロピレングリコールモノエチ ルグリコール(198℃)、ジプロピレングリコールモノ

メチルエーテル(190℃)、ジプロピレングリコール(2 32℃)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (249℃)、テトラエチレングリコール (327℃)、トリ エチレングリコール (288℃)、ジェチレングリコール モノブチルエーテル (230℃) 、ジェチレングリコール モノエチルエーテル (202℃) 、ジエチレングリコール モノメチルエーテル(194℃)が挙げられ、沸点が20 0℃以上であるものがより好ましい。これら水溶性有機 溶媒は単独または2種以上混合して使用することができ

【0049】これら水溶性有機溶媒の含有量は、インク 組成物に対して好ましくは0.5~40重量%程度であ り、より好ましくは2~20重量%である。

【0050】本発明の好ましい態様によれば、本発明に 用いられるインク組成物は、糖、三級アミン、水酸化ア ルカリ、またはアルギン酸誘導体を含んでなることがで きる。糖および三級アミンの添加は湿潤性をもたらす。 また、三級アミンと水酸化アルカリの添加は、インク組 成物中の着色剤および樹脂エマルジョンのポリマー微粒 子のインク中での分散安定化をもたらす。

【0051】糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ 糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類があげ られ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトー ス、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトー ス、アルドン酸、グルシトール、ソルビット、マルトー ス、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロ ース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、 多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α − シクロ デキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物 質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類 の誘導体としては、前記した糖類の還元糖 [ (例えば、 糖アルコール (一般式HOCH2 (CHOH) nCH2OH (ここで、n =2~5の整数を表す)で表される]、酸化糖 (例えば、 アルドン酸、ウロン酸など)、アミノ酸、チオ糖などが あげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例とし てはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。これ ら糖類の添加量は0.1~40重量%程度が好ましく、 より好ましくは1~30重量%程度である。

【0052】三級アミンの例としては、トリメチルアミ 40 ン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチ ルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリ イソプロパノールアミン、ブチルジエタノールアミン等 が挙げられる。これらは単独または混合して使用されて よい。これら三級アミンのインク組成物への添加量は、 0.1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは、 0.5~5重量%である。

【0053】水酸化アルカリの例としては、水酸化カリ ウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、その 添加量は0.01~5重量%程度が好ましく、より好ま 50 しくは 0, 05~3 重量%程度である。

【0054】アルギン酸誘導体の好ましい例としては、 アルギン酸アルカリ金属塩(例えば、ナトリウム塩、カ リウム塩)アルギン酸有機塩(例えば、トリエタノール アミン塩)、アルギン酸アンモニウム塩、等が挙げられ る。このアルギン酸誘導体のインク組成物への添加量 は、好ましくは0.01~1重量%程度であり、より好 ましくは0.05~0.5重量%程度である。

【0055】アルギン酸誘導体の添加により良好な画像 が得られる理由は明確ではないが、反応液に存在する多 価金属塩が、インク組成物中のアルギン酸誘導体と反応 10 し、着色剤の分散状態を変化させ、着色剤の記録媒体へ の定着が促進されることに起因するものと考えられる。

【0056】本発明に用いられるインク組成物は、さら に界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例 としては、上記した樹脂エマルジョンの調製において用 いた界面活性剤と同一のものを好適に用いることができ

【0057】その他、保存安定性を向上させるために必 要に応じて、インク組成物にpH調整剤、防腐剤、防かび 剤等を添加することも可能である。

【0058】<反応液>本発明において用いられる反応 液は反応剤を含んでなり、ここで「反応剤」とは、イン ク組成物中の顔料および/または樹脂エマルジョン粒子 等の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得 るものである。その例としては、多価金属塩、ポリアリ ルアミン、およびポリアリルアミン誘導体があげられ

【0059】反応液に用いることができる多価金属塩と は、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオン に結合する陰イオンとから構成され、水に可溶なもので 30 下記の式 (II) 、式 (III) 、および式 (IV) で表され ある。多価金属イオンの具体例としては、Ca<sup>21</sup>、Cu<sup>21</sup> 、Mg<sup>2</sup>、Zn<sup>2</sup>、Ba<sup>2</sup>などの二価金属イオン、Al<sup>3</sup>、 Fe<sup>\*</sup>、Cr<sup>\*\*</sup>などの三価金属イオンがあげられる。陰イオ ンとしては、Cl 、NOs 、1、Br 、ClOs 、およびCH

1000 などがあげられる。

【0060】とりわけ、Ca² またはMg² より構成される 金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二 つの観点から、好適な結果を与える。

【0061】これら多価金属塩の反応液中における濃度 は印刷品質、日詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜 決定されてよいが、好ましくは0.1~40重量%程度 であり、より好ましくは5~25重量%程度である。

【0062】本発明の好ましい態様によれば、反応液に 含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、 これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカル ボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

【0063】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは 炭素数 1~6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数 7~11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるもの である。炭素数1~6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好 ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、 イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸 などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0064】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素 基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、その ようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げら れる。

【0065】さらに、炭素数6~10の炭素環式モノカ ルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸 等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0066】反応液に用いることができるポリアリルア ミンおよびポリアリルアミン誘導体は水に可溶で、水中 でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、 るものが挙げられる。

[0067]

【化3】

特開2002-254794

(上記式中、X<sup>-</sup> は塩化物イオン、臭化物イオン、ョウ 化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢 酸イオン等を表す)上記以外に、アリルアミンとジアリ ルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモ ニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用する ことができる。

【0068】これらポリアリルアミンおよびポリアリル 30 金属塩に対して重量比で1以上とされる。 アミン誘導体の含有量は、反応液の0.5~10重量% であることが好ましい。

【0069】本発明の好ましい態様によれば、反応液 は、多価金属塩に加えて、ポリオールを含んでなる。こ こで、このポリオールは、20℃での蒸気圧が0.01 mulig、以下であるものであり、かつその添加量は多価金 属塩に対して重量比で1以上、好ましくは1.0~5. 0とされる。さらに本発明の好ましい態様によれば、こ のポリオールの反応液に対する添加量は10重量%以上 程度である。

【0070】ポリオールの好ましい具体例としては、多 価アルコール、例えば、グリセリン、ジエチレングリコ ール、トリエチレングリコール、1、5ーベンタンジオー ル、1、4ーブタンジオールなどが挙げられる。さらに、 ポリオールの好ましい具体例としては糖、例えば単糖 類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む) および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マン ノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビ

ルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、ス クロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあ げられる。

【0071】これらポリオールは単独で添加されても、 二以上の混合物として添加されてよい。二以上の混合物 として添加される場合、その添加量は、合計として多価

【0072】本発明の好ましい態様によれば、反応液は 高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなる。高沸点有 機溶媒は、反応液の乾燥を防止する。高沸点有機溶媒の 好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なる が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプ ロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレン グリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、チオグリ コール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチ であるのが好ましく、より好ましくは10~30重量% 40 ロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アル コール類:エチレングリコールモノエチルエーテル、エ チレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリ コールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノ エチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエー テル、トリエチエレングリコールモノメチルエーテル、 トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチ レングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコー ルのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メ チルー2ーピロリドン、1、3ージメチルー2ーイミダゾリ ノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシール、ソ 50 ジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。本発

明の好ましい態様によれば、反応液はトリエチレングリ コールモノブチルエーテルおよびグリセリンを組み合わ せて含んでなることが好ましい。

【0073】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されな いが、反応液に対して、好ましくは0.5~40重量% 程度であり、より好ましくは2~20重量%程度であ る。

【0074】本発明の好ましい態様によれば、反応液は 低沸点有機溶剤を含んでなる。低沸点有機溶剤の好まし い例としては、メタノール、エタノール、nープロピル アルコール、isoープロピルアルコール、nーブタノー ル、secーブタノール、tertーブタノール、isoーブタノ ール、nーペンタノールなどがあげられる。特に一価ア ルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、反応液の乾燥 時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は 0. 5~10重量%が好ましく、より好ましくは1. 5 6重量%の範囲である。

\*【0075】本発明の好ましい態様によれば、反応液は 浸透剤を含んでなる。浸透剤としては、アニオン性界面 活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各 種界面活性剤、メタノール、エタノール、isoープロピ ルアルコール等のアルコール類。エチレングリコールモ ノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエ ーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ト リエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレン グリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコー ルモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキ ルエーテルなどがあげられる。

【0076】さらに本発明に用いることができる浸透剤 は、下記式(V)で表わされる化合物及び/または多価 アルコールの低級アルキルエーテルが、より好ましい。 [0077]

[124]

(式中、0≦m+n≦50、R'、R'、R'、R'、およびR'は独立 してアルキル基である)

上記式で表される化合物の代表的なものとして具体的に はオルフインY、サーフィノール82、サーフィノール44 0、サーフィノール465、サーフィノール485(いずれも 製造:Air Products and Chemicals. Inc. ) 等があ る。これらは単独でまたは2種類以上添加してもよい。 【0078】本発明の好ましい態様によれば、反応液は pH調整のためにトリエタノールアミンを含んでなる。ト リエタノールアミンが添加される場合、その添加量は0 ~2. 0重量%程度が好ましい。

【0079】また、この反応液は、前記のインク組成物 の項で記載したカラー着色剤を添加して着色され、イン ク組成物の機能を兼ね備えたものとされてもよい。

て、図面を用いて説明する。本発明による記録装置の構 成を図1によって示す。記録媒体を収納した供給源1か ら記録媒体がインクジェット記録機構2を備えた印刷工 程に搬入される。インクジェット記録機構2に備えられ 40 た記録ヘッドから反応液とインク組成物とが記録媒体の 表面に吐出されて印刷面3が形成される。記録ヘッド は、図中に記載していない、反応液を吐出するノズルと インク組成物を吐出するノズルとから構成されている。 印刷面3が形成された記録媒体は、洗浄工程に搬入され る。印刷面3が形成された記録媒体は洗浄機構4で極性 溶媒により洗浄される。洗浄機構4は図中に記載してい ない洗浄液を回収し、分離する手段を有してなる。洗浄 後、記録媒体は乾燥工程に搬入される。記録媒体は乾燥 機構5で乾燥される。乾燥機構5は記録媒体に接触して 【0080】<記録装置>本発明による記録装置につい 50 それを加熱するものであっても、赤外線などを照射しま

たは熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触せずに加熱す るものであってもよい。乾燥後、記録媒体は、製品とし て製品格納受け6に搬入される。なお、この記録装置は 記録媒体の搬送手段として図中に記載したロールまたは 図中に記載していないコンベヤー等によって行う。

【0081】本発明による記録装置の一態様を図2に示 す。図2の符号中、図1の機構等と同一構成のものは図 1の符号と同一符号とした。PETフィルムロール11か らPETフィルムがインクジェット記録機構2を備えた印 られた記録ヘッドから反応液とインク組成物とがPETフ ィルムの表面に吐出されて印刷面3が形成される。印刷 面3が形成されたPETフィルムは、支持台12を通過し て洗浄工程に搬入される。印刷面3が形成されたPETフ ィルムは洗浄機溝4で極性溶媒によって洗浄される。洗 浄後、PETフィルムは乾燥工程に搬入される。PETフィル ムは乾燥機構5で乾燥される。乾燥後、印刷されたPET フィルム製品としてロール13に巻き付けられる。

#### [0082]

の実施例は本発明の内容を説明するものであって、本発 明の範囲を限定するものではない。

【0083】<樹脂エマルジョンの調製>

<樹脂エマルジョン1>攪拌機、温度計、還流冷却器、 滴下漏斗を付けたフラスコに、蒸留水100ml、および渦 硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置換しなが ら、内温を70℃まで加熱した。次いで、蒸留水100ml、 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを1. Og、スチ レン30g、2-エチルヘキシルアクリレート55g、メタク リル酸5gを攪拌して乳化物を調製した。これを滴下漏斗\*30

<インク組成物1>

カーボンブラックMA7 (三菱化学製) スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤)

樹脂エマルジョン1

(ポリマー微粒子の濃度として)

フォスファノールRS-610

(東邦化学工業(株)製)

グリセリン

イオン交換水

表面張力: 33 (mN/m)

[0087]

<インク組成物2>

カーボンブラックMA7 (三菱化学製)

スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)

樹脂エマルジョン2

(ポリマー微粒子の濃度として)

フォスファノールRS-410

(東邦化学工業(株)製)

グリセリン

イオン交換水

\* を用いて上記フラスコ内に徐々に滴下した。得られた乳 濁液を室温まで冷却し、この乳濁液を0.4μmのフィル ターで濾過し、樹脂エマルジョン粒子の濃度が35%とな るように蒸留水で調製した。得られた樹脂エマルジョン の最低成膜温度が約20℃であった。

【0084】<樹脂エマルジョン2>攪拌機、温度計、 還流冷却器、滴下漏斗を付けたフラスコに、蒸留水100m 1、および過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置 換しながら、内温を70℃まで加熱した。次いで、蒸留水 刷工程に搬入される。インクジェット記録機構2に備え 10 100ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを1.0 g、スチレン50g、2-エチルヘキシルアクリレート35g、 メタクリル酸5gを攪拌して乳化物を調製した。これを滴 下漏斗を用いて上記フラスコ内に徐々に滴下した。得ら れた乳濁液を室温まで冷却し、この乳濁液を0.4μmの フィルターで濾過して、樹脂エマルジョン粒子の濃度が 35%となるように蒸留水で調製した。得られた樹脂エマ ルジョンの最低成膜温度が約60℃であった。

【0085】<インク組成物の調製>下記の組成からな るインク組成物を調製した。調製は下記の要領で行っ 【実施例】以下に、本発明の実施態様を示すが、これら 20 た。顔料と分散剤と水とを混合して、サンドミル (安川 製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、混合物の 1. 5倍量(重量))とともに2時間分散させた。その 後、ガラスビーズを取り除き、顔料分散液を調製した。 次いで、顔料、分散剤を除く溶剤を混合してインク溶媒 として、上記の顔料分散液を攪拌しながらインク溶媒を 徐々に液下して、常温で20分攪拌した。5 μmのメン ブランフィルターで濾過して、インクジェット記録用イ ンク組成物とした。

[0086]

5重量%

1重量%

10重量%

0.5重量%

10重量%

残量

5重量% 1 重量%

10重量%

0.3重量%

10重量% 残量

n	***
-/-	1

表面張力: 38 (mN/m)

## [0088]

<インク組成物3>

カーボンブラックMA7 (三菱化学製) 5 重量% スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤) 1 重量% グリセリン 10重量% イオン交換水 残量 表面張力: 45 (mN/m)

#### [0089]

<カラーインクセット1>

, 〈シアンインク1>

C. Iピグメントブルー15:3 2 重量% スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤) 1 重量%

樹脂エマルジョンI

(ポリマー微粒子の濃度として) 10重量% ジエチレングリコール 15重量% フォスファノールRS-610 0.5重量% イオン交換水 残量

表面張力:33 (mN/m) <マゼンタインク1>

C. 1ピグメントレッド122 3 重量% スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤) 1 重量%

樹脂エマルジョン1

(ポリマー微粒子の濃度として) 15重量% ジエチレングリコール 10重量% フォスファノールRS-610 0.5重量%

イオン交換水 表面張力: 34 (mN/m) <イエローインク1>

C. 1ピグメントイエロー74 3.5重量% スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)

樹脂エマルジョン1

(ポリマー微粒子の濃度として)

ジエチレングリコール フォスファノールRS-610

イオン交換水

表面張力:33 (mN/m)

残量

1 重量%

15重量%

10重量%

0.5重量% 残量

## [0090]

<カラーインクセット2>

くシアンインク2>

C. Iピグメントブルー15:3 2 重量% スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤) 1 重量%

樹脂エマルジョン2

(ポリマー微粒子の濃度として) 10重量% ジエチレングリコール 15重量% フォスファノールRS-410 0. 3重量% 残量

イオン交換水 表面張力:37 (mN/m)

くマゼンタインク2>

C. 1ピグメントレッド122 3 重量%

スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤) 1 重量% 樹脂エマルジョン2 (ポリマー微粒子の濃度として) 15重量% ジエチレングリコール 20重量% フォスファノールRS-410 0. 3重量% イオン交換水 残量 表面張力:38 (mN/m) <イエローインク2> C. Iピグメントイエロー74 3. 5重量% スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤) 1 重量% 樹脂エマルジョン2 (ポリマー微粒子の濃度として) 15重量% ジエチレングリコール 10重量% フォスファノールRS-410 0.3重量% イオン交換水 残量 表面張力:38 (mN/m) <カラーインクセット3> <シアンインク3> 顔料KET BLUE EX-1 3 重量% (大日本インキ化学工業社製) スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤) 1 重量% グリセリン 10重量% イオン交換水 残量 表面張力: 50 (mN/m) くマゼンタインク3> 颜料KET Red 309 4 重量% (大日本インキ化学工業社製) スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤) 1 重量% グリセリン 15重量% イオン交換水 残量 表面張力: 48 (mN/m) <イエローインク3> 顏料KET Yellow 403 3 重量% (大日本インキ化学工業社製) スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤) 1 重量% グリセリン 15重量% イオン交換水 残量 表面張力: 48 (mN/m)

【0092】<反応液の調製>反応液を下記の組成にし 40\*トリュチレングリコール・モノ・ブチルエーテル

10重量%

たがって調製した。 グリセリン

10重量%

<反応液1> イオン交換水 硝酸マグネシウム・六水和物

残量

[0091]

25重量%\*

[0093]

<反応液2>

ポリアリルアミン PAA-HCL-3L 20重量%

(樹脂成分50%、日東紡績社製)

ジエチレングリコール

15重量%

イオン交換水

残量

【0094】<印刷評価試験>下記の表1に記載通りの 印刷物は、セイコーエプソン株式会社製インクジェット 組み合わせによって例とした。下記の評価の対象とした 50 プリンターMJ-930Cを用いて、上記例のインク組

成物と反応液とを、常温、常湿下において、アルミ板に 印刷することによって得た。印刷は、反応液、ブラック インク、およびカラーインクを100%dutvでアル ミ板上に同時に行い、印刷は反応液を先に印字する場 合、インクを先に印字する場合の両方を行なった。印刷\* \*後、印刷物を水洗し、以下に示す印刷評価試験を行なっ た。なお、本明細書において使用される単位「dut y」は下記の式(I)で定義され、算出される値Dの単 位を示すものである。

32

## [数1]

# $\times$ 1 0 0 (duty)

(I)

# 凝解嚴度 × 機解變度

実印字ドット数

【表1】

	反応被	フ゛ ラックインク	カラーインクセット	印字順
実施例1	1	1	1	インク先
実施例2	2	1	1	インク先
実施例3	1	2	2	インク先
実施例4	2	2	2	インク先
比較例1	1	3	3	インク先

【0095】〈評価1:水洗後のインクの園着性評価〉 印刷物を水洗後室温に1時間放置した後、印刷物の印刷 面を指および爪で強く擦ってインクの固着性を以下の基 20 【表 2】 準により評価した。

A:アルミ板上でインクの剥離が全く無かった。

B:爪で擦った場合にインクの剥離が僅かにあった。

C:指で擦った場合にインクの剥離が僅かにあり、爪で 擦った場合にはインクが剥離した。

D:指で擦った場合でもインクが完全に剥離した。

<評価2:水洗後に加熱手段を用いた場合のインクの固 着性評価>印刷物を水洗後、印刷物を裏面から80℃の ヒーターで5秒間加熱した。加熱直後、印刷物の印刷面 を指および爪で強く擦ってインクの固着性を以下の基準 30 により評価した。

A:アルミ板上でインクの剥離が全く無かった。

B:爪で擦った場合にインクの剥離が僅かにあった。

C: 指で擦った場合にインクの剥離が僅かにあり、爪で 擦った場合にはインクが剥離した。

D:指で擦った場合でもインクが完全に剥離した。

<評価3:カラーブリード>印刷物について、色境界で の不均一な色の混じりを目視で以下の基準により評価し

A: 色混じりが無く境界が鮮明であった。

B:色混じりが僅かに発生した。

C: ヒゲ状に色の混じりが発生した。

D:色境界がはっきりしないほど色が混ざった。

【0096】上記評価試験の結果は下記の表2に示した 通りであった。

p	<del>-,</del>	<del></del>	
	評価1	評価2	評価3
実施例1	A		A
実施例2	A		A
実施例3	В	A	A
実施例4	В	A	A
比較例1	D	D	D

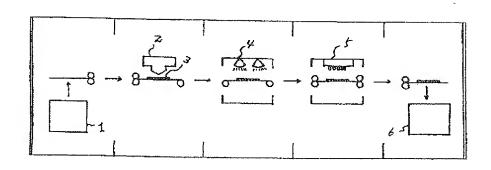
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による記録装置を示す概略図である。 【図2】本発明による記録装置の一態様を示す図であっ て、この態様においてはPETフィルムを印刷する記録 装置を示している。

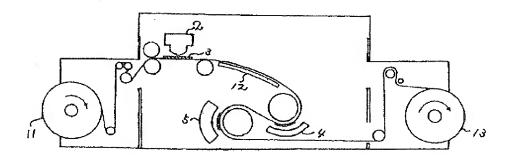
#### 【符号の説明】

- 供給源1 記録ヘッド
- インクジェット記録機構
- 印刷面.
- 4 洗浄機構
- 5 乾燥機構
- 6 製品格納受け 40
  - 11 PETフィルムロール
  - 1 2 支持台
  - 1.3 製品ロール

[図1]



[図2]



# フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA13 FB01 FB02 FB03 FB04 FC01 FC02 HA42 HA44 HA46 HA47 2H086 BA53 BA55 BA59 BA60 BA62 4 J039 AD01 AD03 AD08 AD09 AD10

AD11 AD15 AD17 AD23 AE04 AE07 BA04 BC07 BC09 BC12 BC13 BC35 BC37 BC39 BC50 BC51 BC56 BC60 BE01 BE03 BE04 BE05 BE08 BE12 BE22 CA03 CA06 EA15 EA16 EA17 EA19 FA01 FA02 FA06 FA07

GA24